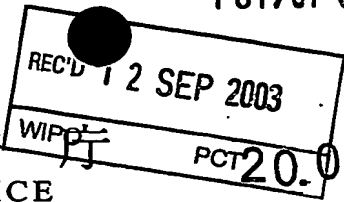


PCT/JP03/10538

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE



Rec'd PCT 23 FEB 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 8 月 2 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 4 4 3 1 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 4 4 3 1 5]

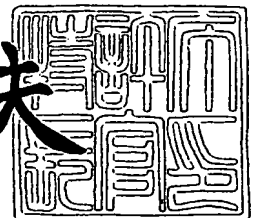
出 願 人
Applicant(s): 科学技術振興事業団

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 7 6 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 K056P09

【提出日】 平成14年 8月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07F 7/08

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄京大職員宿舍 7 4 4

【氏名】 山口 茂弘

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄梅林 6 ジョイフルうじ 2 0 6

【氏名】 徐 彩虹

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区吉田泉殿町 4 4 - 1 4

【氏名】 玉尾 皓平

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0111475

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

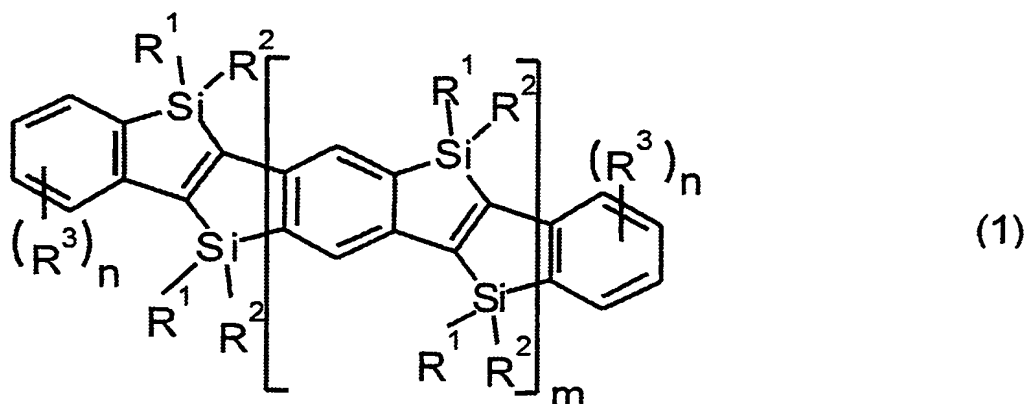
【発明の名称】 多環縮環型 π 共役有機材料、およびその合成中間体、並びに多環縮環型 π 共役有機材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式 (1)

【化 1】

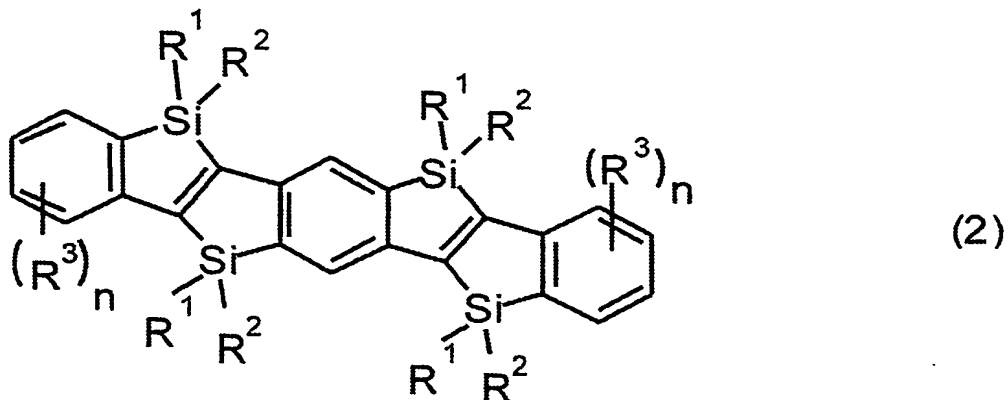


〔式 (1) 中、 R^1 、および R^2 、は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 m は 1 ～ 50 の値をとり、 n は 0 ～ 4 の値をとる〕にて表される化合物を有することを特徴とする多環縮環型 π 共役有機材料。

【請求項 2】

前記化合物は、下記の式 (2)

【化 2】

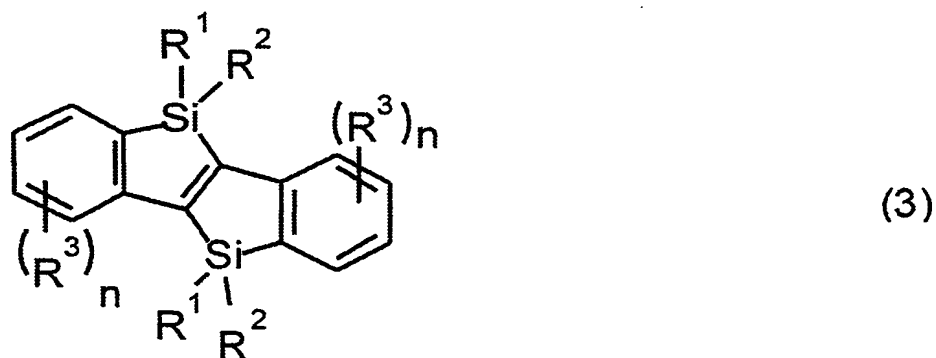


にて表されるものであることを特徴とする請求項 1 記載の多環縮環型 π 共役有機材料。

【請求項 3】

下記の式 (3)

【化 3】



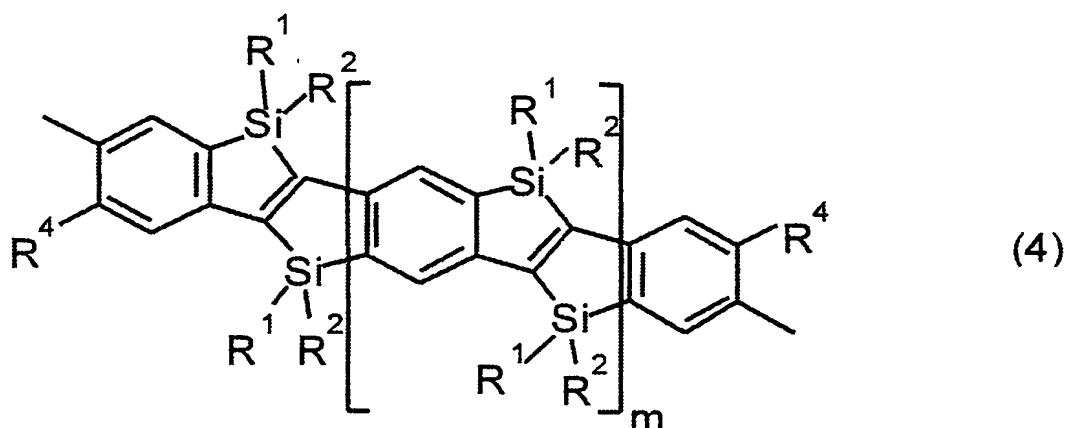
〔式 (3) 中、 R^1 、および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、また、 R^3 は、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル

基, アリールアルキニル基や, アルコキシ基, アリールオキシ基, アリールアルコキシ基, アミノ基, 置換アミノ基, 置換シリル基, 置換シリルオキシ基, ハロゲン原子, トリフルオロメチル基, カルバモイル基, 置換カルバモイル基, イミノ基, 置換イミノ基, オキサゾリジル基, アミノアルキル基, アルコキシアルキル基, スルフォ基, 置換スルフォ基, 置換スルファモイル基, リン酸エステル基, シアノ基, アリール基, またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 n は 1 ~ 4 の値をとる] にて表されるものであることを特徴とする多環縮環型 π 共役有機材料。

【請求項 4】

下記式 (4)

【化 4】



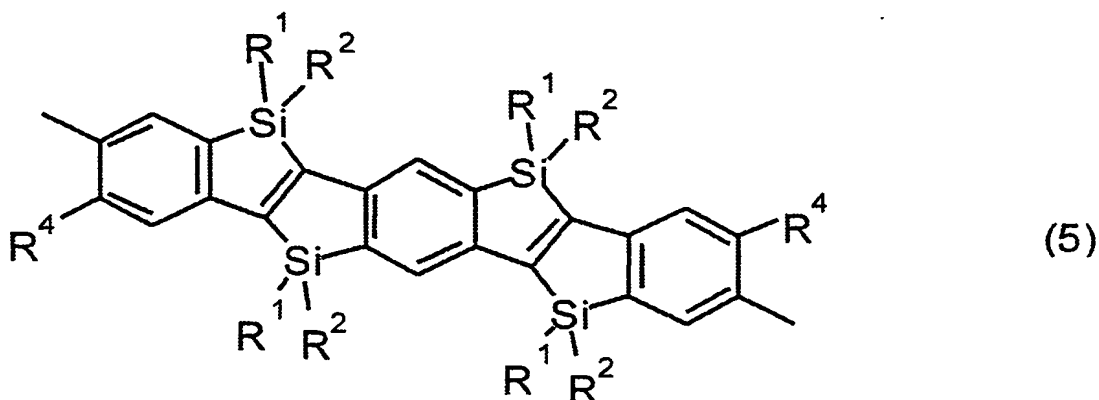
[式 (4) 中、 R^1 、および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子, アルキル基, アルコキシ基, アルキルチオ基, アリール基, アリールオキシ基, アリールチオ基, アリールアルキル基, アリールアルコキシ基, アリールアルキルチオ基, アリールアルケニル基, アリールアルキニル基, アミノ基, 置換アミノ基, シリル基, 置換シリル基, シリルオキシ基, 置換シリルオキシ基, 1 価の複素環基, またはハロゲン原子を示し、また、 R^4 は、アルコキシ基, アリールオキシ基, アリールアルコキシ基, アミノ基, 置換アミノ基, 置換シリル基, 置換シリルオキシ基, ハロゲン原子, トリフルオロメチル基, カルバモイル基, 置換カルバモイル基, イミノ基, 置換イミノ基, オキサゾリジル基, アミノアルキル基, アルコキシアルキル基, スルフォ基, 置換スルフォ基, 置換スルファモイル基, リン酸

エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 m は0～50の値をとる]にて表される化合物を繰り返し単位として含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^8$ の重合体であることを特徴とする多環縮環型 π 共役有機材料。

【請求項5】

前記化合物は、下記の式(5)

【化5】

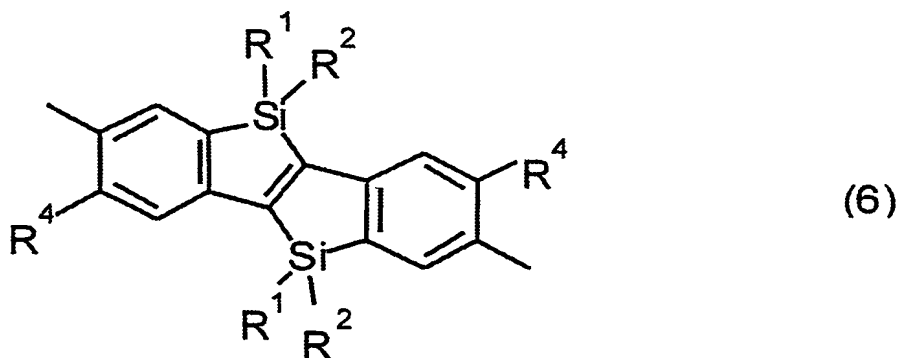


にて表されるものであることを特徴とする請求項4記載の多環縮環型 π 共役有機材料。

【請求項6】

前記化合物は、下記の式(6)

【化6】

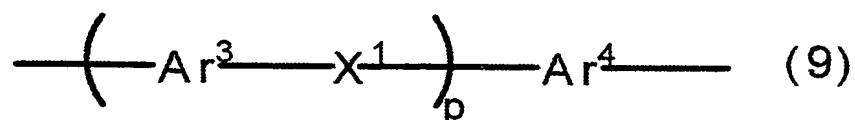
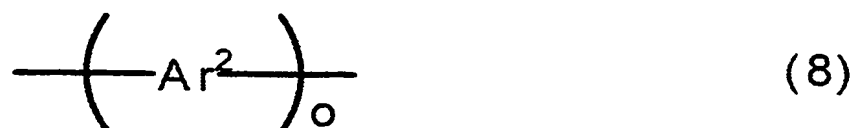


にて表されるものであることを特徴とする請求項4記載の多環縮環型 π 共役有機材料。

【請求項7】

前記重合体は、さらに、下記の式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、および (12)

【化 7】

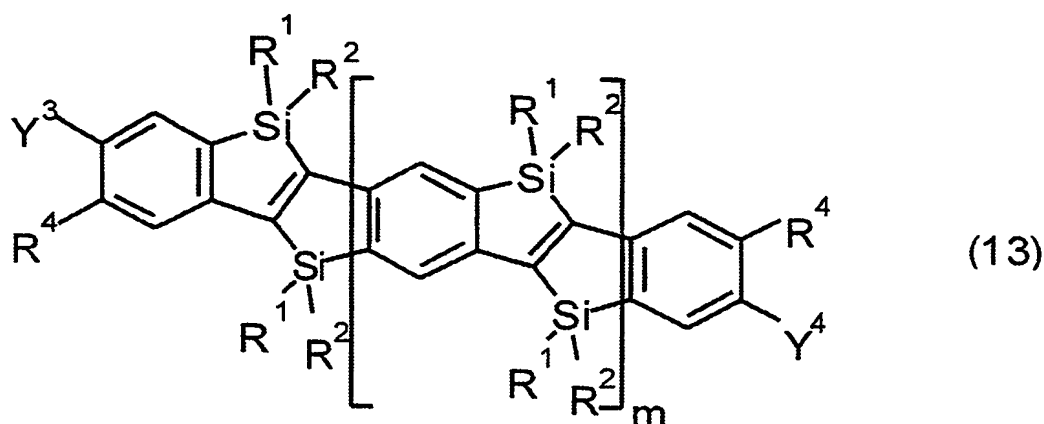


[式 (7) ~ (12) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、および Ar^6 は、それぞれ独立に、アリーレン基、2 価の複素環基、または金属錯体構造を有する 2 価の基を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、および X^5 は、それぞれ独立に、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ 、 $-\text{B}(\text{R}^7)-$ 、または $-(\text{SiR}^8\text{R}^9)_q-$ を示し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、またはシアノ基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、および R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、またはアリールアルキル基を示し、 o 、 p 、および q は、それぞれ独立に、1 ~ 12 の整数を示す] からなる群から選択される少なくとも一つの繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項 4 記載の多環縮環型 π 共役有機材料。

【請求項 8】

下記式 (13)

【化 8】

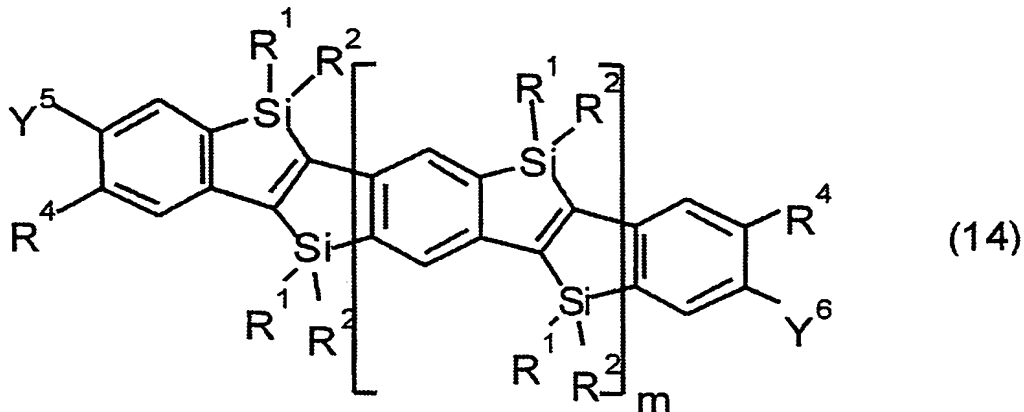


〔式 (13) 中、 R^1 、および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、また、 R^4 は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 m は 0 ~ 50 の値をとり、 Y^3 、および Y^4 は、それぞれ独立に、リチウム、カリウム、ナトリウム、またはハロゲン化マグネシウムを示す〕にて表される化合物であることを特徴とする多環縮環型 π 共役有機材料の合成中間体。

【請求項 9】

下記式 (14)

【化9】

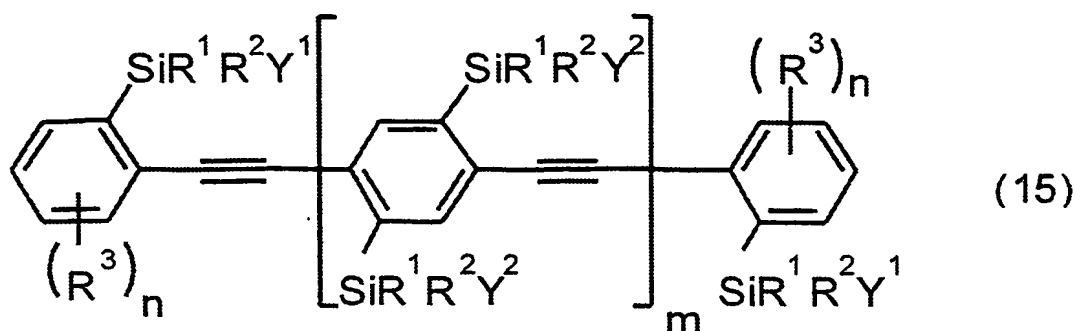


〔式（14）中、 R^1 、および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、また、 R^4 は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 m は0～50の値をとり、 Y^5 、および Y^6 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボロン酸、またはボロン酸エステルを示す〕にて表される化合物であることを特徴とする多環縮環型 π 共役有機材料の合成中間体。

【請求項10】

下記式（15）

【化10】



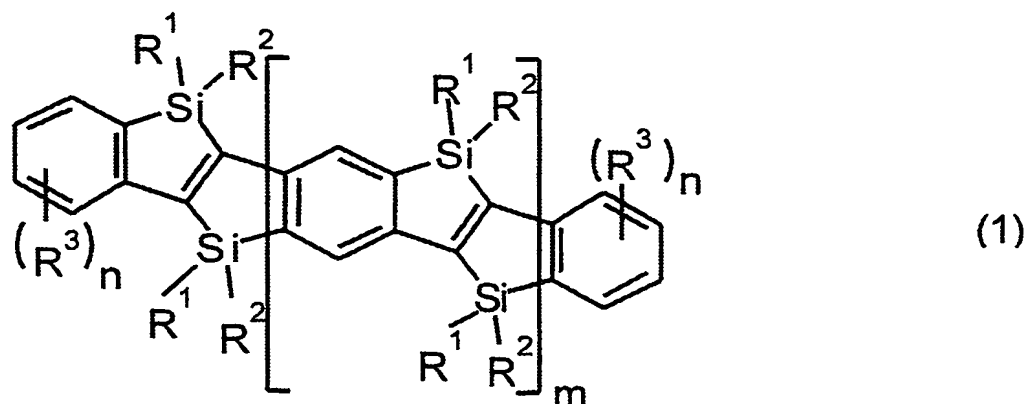
〔式(15)中、 Y^1 、および Y^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、または置換スタンニル基を示し、また、 R^1 、および R^2 、は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 m は0～50の値をとり、 n は0～4の値をとる〕にて表される化合物であることを特徴とする多環縮環型 π 共役有機材料の合成中間体。

【請求項11】

有機ケイ素基を有するアリールアセチレン系化合物に対して、金属還元剤を反応させ、分子内還元的環化反応を進行させて、

下記の式(1)

【化 11】



〔式 (1) 中、 R^1 、および R^2 、は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 m は 0 ～ 50 の値をとり、 n は 0 ～ 4 の値をとる〕にて表される化合物を得ることを特徴とする多環縮環型 π 共役有機材料の製造方法。

【請求項 12】

アリールアセチレン系化合物は、フェニルアセチレン系化合物であることを特徴とする請求項 11 記載の多環縮環型 π 共役有機材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光（EL）素子等の発光材料や、電荷輸送材料に適用可能な多環縮環型 π 共役有機材料、その合成中間体、および多環縮環型 π 共役有機材料の製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

従来、電界発光（EL）する発光素子を用いた表示装置は、小電力化や薄型化が可能なことから、種々研究され、さらに、有機材料から成る EL 発光素子は、軽量化や大型化が容易なことから活発に検討されてきた。

【0003】

特に、光の三原色の一つである青色をはじめとする発光特性を有する有機材料の開発、および正孔、電子などの電荷輸送能（半導体や超電導体となる可能性を有する）を備えた有機材料の開発は、高分子化合物、低分子化合物を問わずこれまで活発に研究されてきた。

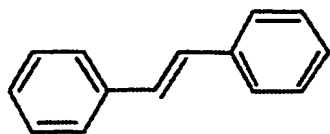
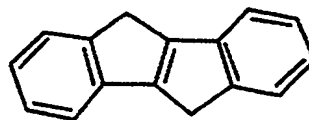
【0004】

しかし、色純度、発光効率の点、あるいは電荷（キャリアー）移動度およびキャリアー注入の点で本当に優れた特性を備えた有機材料は依然限られており、現在、この分野における最大の課題の一つとなっている。

高発光効率および高電荷輸送能を備えた有機材料の設計においては、高い平面性をもつ π 共役系骨格を有する分子を構築することが有効な方法の一つとして挙げられている。その端的な例として、下記の trans-スチルベンは、室温、溶液状態で 0.05 以下の蛍光量子収率しか発揮できないのに対し、その骨格をメチレン鎖で架橋した、下記の 5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデンは、室温でも 1 に近い蛍光量子収率を発揮できることが知られている（J. Saltiel, A. Marinari, D. W. L. Chang, J. C. Mitchener, and E. D. Megarity, J. Am. Chem. Soc., Vol.101, pp2982 (1979)、J. Saltiel, O. C. Zafirou, E. D. Megarity, and A. A. Lamola, J. Am. Chem. Soc., Vol.90, pp4759 (1968)）。

【0005】

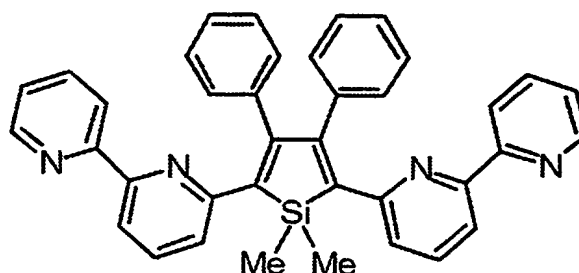
【化12】

*trans*-スチルベン

5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン



シロール



高い電子輸送能をもつシロール化合物

【0006】

本発明者らは、上記のメチレン鎖をケイ素置換基に置き換えることを考えた。ケイ素で置き換えた場合も、メチレン鎖の場合と同様に高い発光効率を発揮できる。それに加え、ケイ素を導入した場合、ケイ素の置換基効果により高い電荷輸送能も併せ持たせることが可能となる。

【0007】

これは、シクロペンタジエンのケイ素類縁体であるシラシクロペンタジエン（シロール）環（上記化学式を参照）を含む π 共役化合物が高い電子移動度をもち、電子輸送材料として極めて高い特性を有することが知られているからである（M. Uchida, T. Izumizawa, T. Nakano, S. Yamaguchi, K. Tamao, K. Furukawa, Chem. Mater., Vol.13, pp268 (2001)）。

【0008】

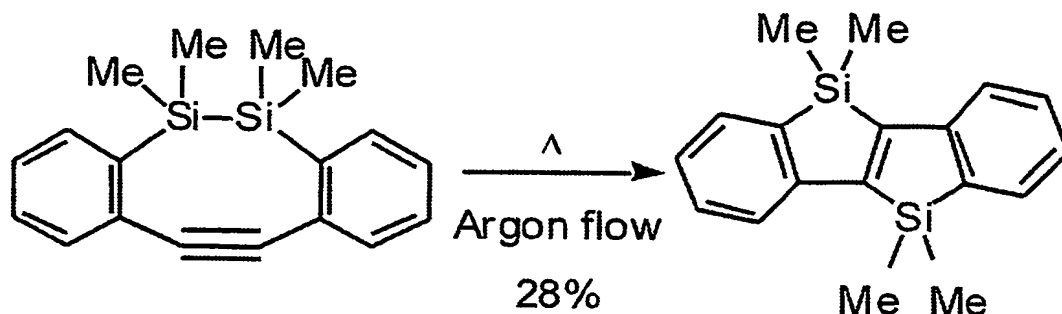
このような化合物としては、5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデンが、下記の反応式（I）に示す方法により得られることが知られている（M. Serby, S. Ijadi-Maghsoodi, and T. J. Barton, XX XIIIth Symposium on Organosilicon Chemistry, Abstract No. PA-35, April 6

-8, 2000, Saginaw, Michigan, USA)。

【0009】

【化13】

反応式 (I)



【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、その合成法は、下記の反応式に示すように、特殊な高温熱分解反応によるものであり、①大量合成に向かない、②高分子合成に必要な官能基をもつ誘導体の合成に向かない、および③多環縮環型の化合物の合成に応用できないといった合成上の致命的な制約があった。

【0011】

本発明者らは、これらの各制約を克服すべく、概念的に新しい合成法の開発に取り組み、本発明に至った。

【0012】

【課題を解決するための手段】

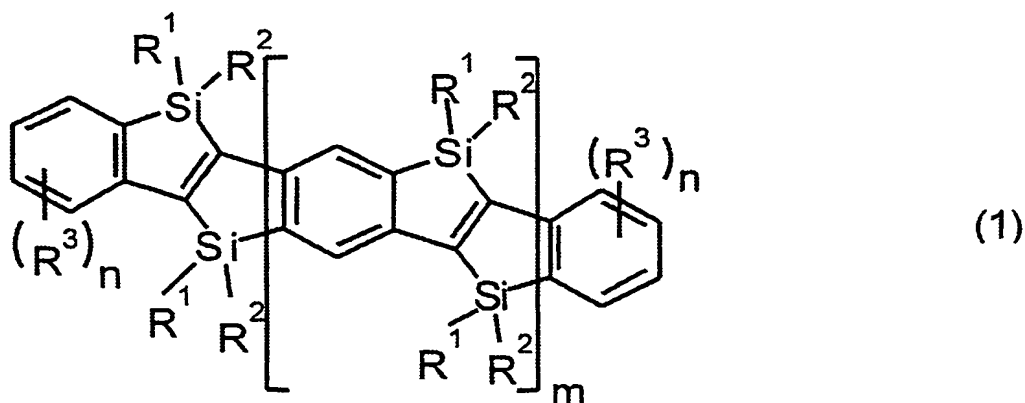
本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記式(1)で示される構造を備えた化合物、およびその製造方法を新たに見出し、また、これを繰り返し単位に含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物およびその製造方法を新たに見出した。さらに、それらが高い発光特性や電荷輸送能をもつことを見出し、本発明を完成した。

【0013】

本発明の多環縮環型 π 共役材料は、上記課題を解決するために、下記の式(1)

【0014】

【化14】



【0015】

〔式(1)中、R¹、およびR²、は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、R³は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、mは1～50の値をとり、nは0～4の値をとる〕にて表される化合物を有することを特徴としている。

【0016】

上記構成によれば、ベンゼン環とシロール環とを縮合させた、平面型の多環縮環型 π 共役有機材料であるので、高い発光特性や電荷輸送能を発揮でき、EL用等の発光有機材料や、電荷輸送有機材料などに有効に使用できる。

【0017】

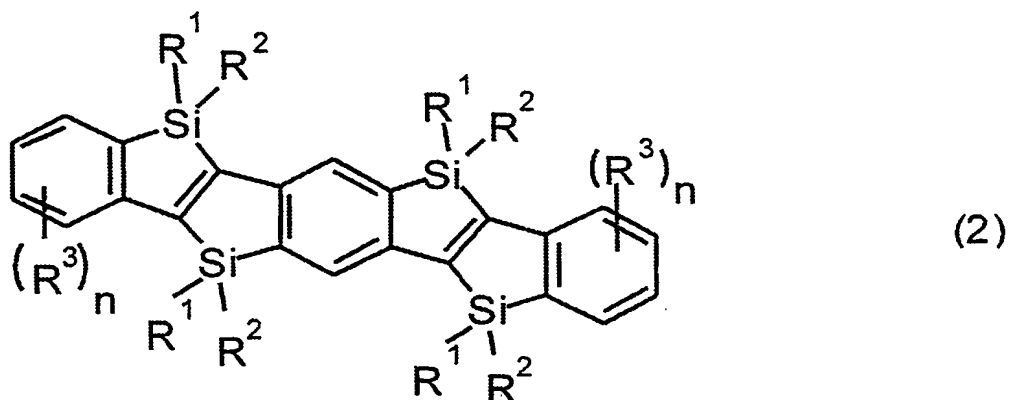
なお、「 m は1～50の値をとり」は、 m が1から50までの整数の何れかに設定されることを意味し、「 n は0～4の値をとる」は、 n が0から4までの整数の何れかに設定され、かつ n が0～3のときは4との差の数だけ、ベンゼン環の置換基が水素原子であることを意味している。また、上記の m と n については、以下の各化学式でも同様である。

【0018】

上記多環縮環型 π 共役有機材料では、前記化合物は、下記の式(2)

【0019】

【化15】



【0020】

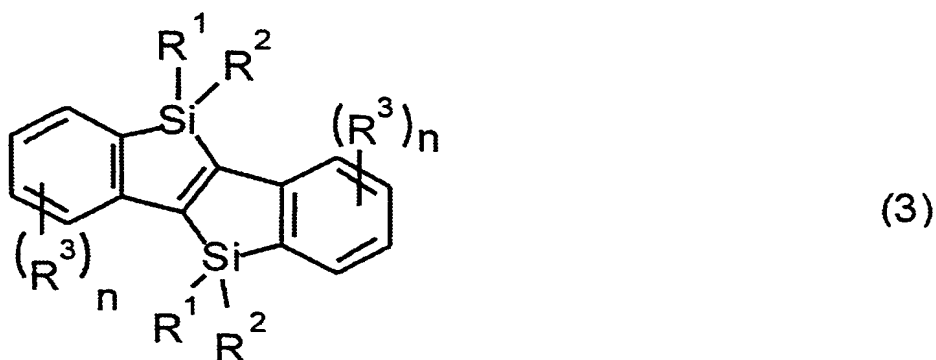
にて表されるものであってもよい。

【0021】

本発明の他の多環縮環型 π 共役有機材料は、前記課題を解決するために、下記の式(3)

【0022】

【化16】



【0023】

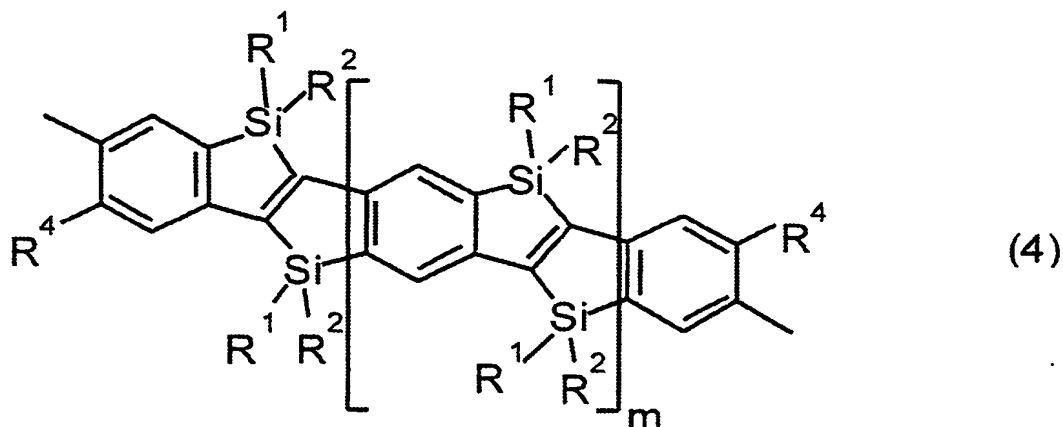
〔式(3)中、 R^1 、および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、また、 R^3 は、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 n は1～4の値をとる〕にて表されるものであることを特徴としている。

【0024】

本発明のさらに他の多環縮環型 π 共役有機材料は、前記課題を解決するために、下記式(4)

【0025】

【化 17】



【0026】

〔式(4)中、 R^1 、および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、また、 R^4 は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 m は0～50の値をとる〕にて表される化合物を繰り返し単位として含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が、 $10^3 \sim 10^8$ の重合体であることを特徴としている。

【0027】

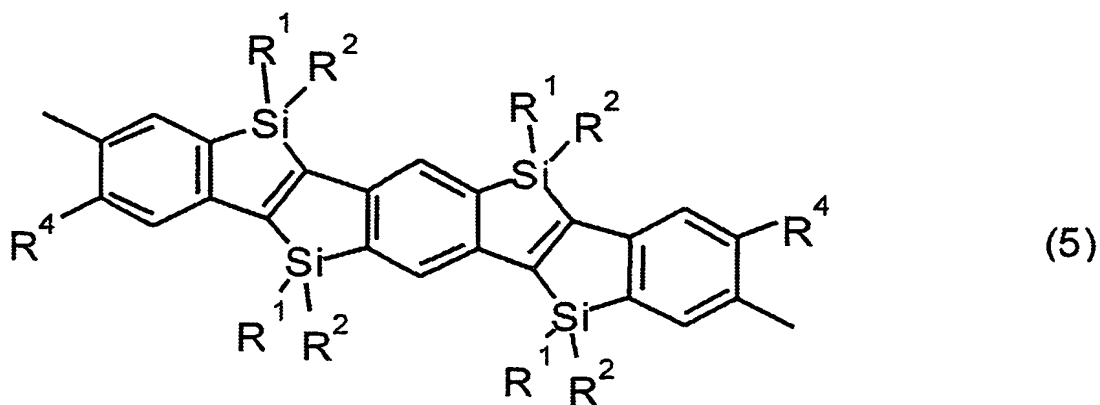
上記構成によれば、平面型の多環縮環型 π 共役有機材料であるので、高い発光特性や電荷輸送能を発揮でき、EL用等の発光有機材料や、電荷輸送有機材料などに有用なものにできると共に、重合体であるから成形性に優れる。

【0028】

上記多環縮環型 π 共役有機材料では、前記化合物は、下記の式 (5)

【0029】

【化18】



【0030】

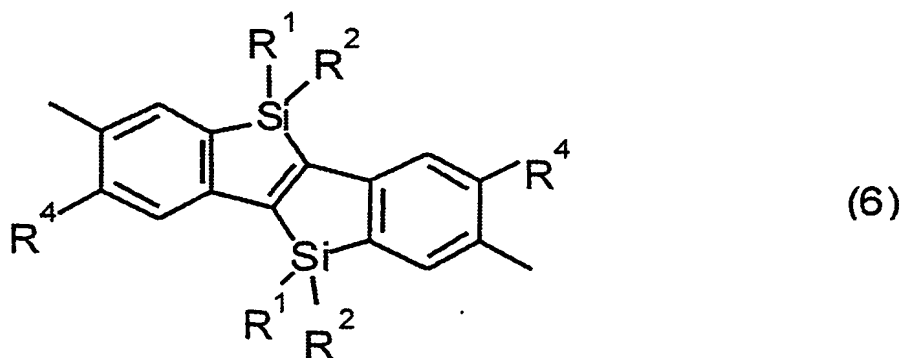
にて表されるものであってもよい。

【0031】

上記多環縮環型 π 共役有機材料においては、前記化合物は、下記の式 (6)

【0032】

【化19】



【0033】

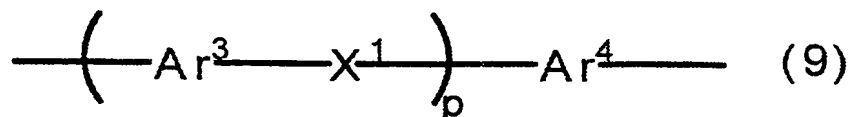
にて表されるものであってもよい。

【0034】

上記多環縮環型 π 共役有機材料では、前記重合体は、さらに、下記の式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、および (12)

【0035】

【化20】



【0036】

[式(7)～(12)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、および Ar^6 は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基、または金属錯体構造を有する2価の基を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、および X^5 は、それぞれ独立に、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ 、 $-\text{B}(\text{R}^7)-$ 、または $-(\text{SiR}^8\text{R}^9)_q-$ を示し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、またはシアノ基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 、および R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、またはアリールアルキル基を示し、 o 、 p 、および q は、それぞれ独立に、1～12の整数を示す] かなる群から選択される少なくとも一つの繰返し単位を含んでもよい。

【0037】

上記構成によれば、式(4)にて示される化合物を繰返し単位として含む重合体に、さらに上記群から選択された一つの繰返し単位を含むことにより、上記重合体の高発光効率を維持したまま、上記重合体の発光波長を変化させること

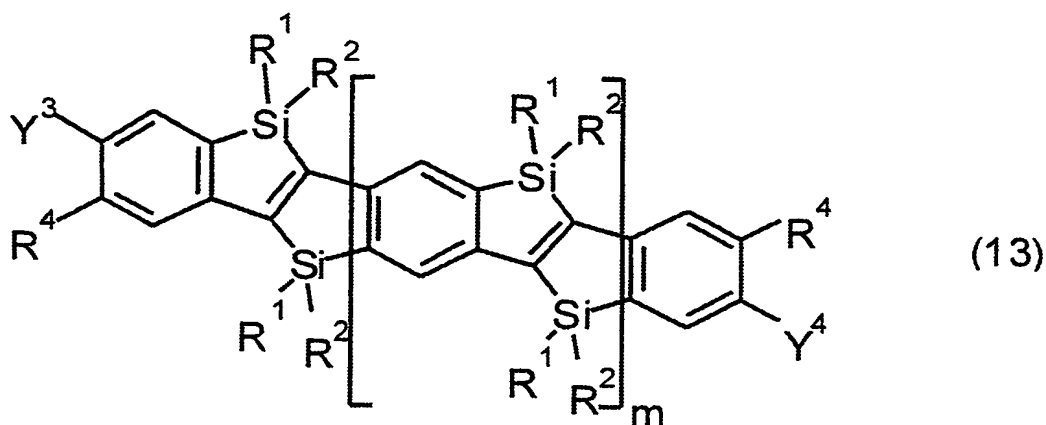
が可能となる。

【0038】

本発明に係る、多環縮環型 π 共役有機材料の合成中間体は、前記の課題を解決するために、下記式 (13)

【0039】

【化21】



【0040】

[式 (13) 中、 R^1 、および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、また、 R^4 は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、 m は 0 ~ 50 の値をとり、 Y^3 、および Y^4 は、それぞれ独立に、リチウム、カリウム、ナトリウム、またはハロゲン化マグネシウムを示す] にて表される化合物であることを特徴としている。

【0041】

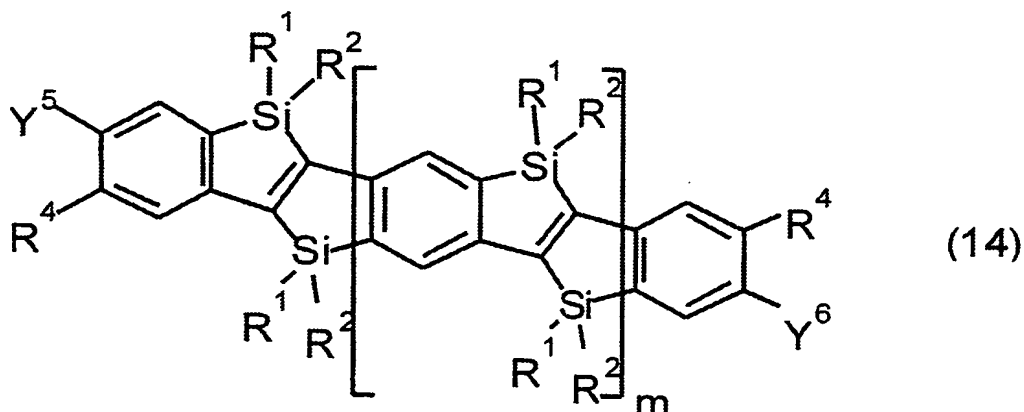
上記構成によれば、 R^4 を備えていることで、 Y^3 、および Y^4 をより簡便に確実に導入することができて、上述の優れた特性を有する重合体をより安定に得ることができる。上記構成では、 Y^3 、および Y^4 は、ケイ素が結合している炭素に対してメタ位に結合していることが、 π 共役系を直線状に延ばすことができ、発光等を安定化できる。この場合では、 R^4 を、ケイ素が結合している炭素に対してパラ位に位置して有することが望ましい。

【0042】

本発明に係る、多環縮環型 π 共役有機材料の他の合成中間体は、前記の課題を解決するために、下記式(14)

【0043】

【化22】



【0044】

[式(14)中、 R^1 、および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、また、 R^4 は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモ

イル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、mは0～50の値をとり、Y⁵、およびY⁶は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化亜鉛、シリル基、置換シリル基、スタニル基、置換スタニル基、ボロン酸、またはボロン酸エステルを示す]にて表される化合物であることを特徴としている。

【0 0 4 5】

上記構成によれば、式（１）中、式（４）で示される構造を有する化合物の場合には、オルトメタル化により式（１３）に示されるジメタル化物へと変換することができる。さらに、これを求電子性ハロゲン化剤あるいは求電子性メタル化剤と処理することにより、式（１４）に示される化合物へと収率よく安定に誘導することが可能となった。

【 0 0 4 6 】

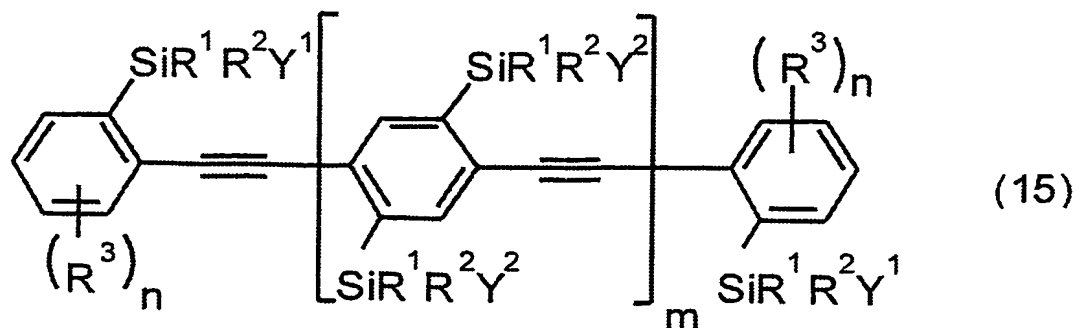
その上、式(13)あるいは式(14)で示される官能基を有する誘導体を原料に用いた、それ自身の、あるいは、式(7)～(12)に示すような他のモノマーとのカップリング反応により、式(4)で示される化合物を繰り返し単位に少なくとも含む高分子化合物(重合体)を収率よく安定に得ることができる。

【 0 0 4 7 】

本発明の多環縮環型 π 共役有機材料のさらに他の合成中間体は、前記課題を解決するために、下記式 (15)

【0048】

【化 2 3】



【0049】

〔式(15)中、Y¹、およびY²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、または置換スタンニル基を示し、また、R¹、およびR²、は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基、またはハロゲン原子を示し、R³は、水素原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリールアルキル基、アリールチオ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基や、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、イミノ基、置換イミノ基、オキサゾリジル基、アミノアルキル基、アルコキシアルキル基、スルフォ基、置換スルフォ基、置換スルファモイル基、リン酸エステル基、シアノ基、アリール基、またはエチニル基などのオルト位活性化効果を有する置換基を示し、mは0～50の値をとり、nは0～4の値をとる〕にて表される化合物であることを特徴としている。

【0050】

上記構成によれば、前述した、優れた特性を有する多環縮環型 π 共役有機材料、およびその重合体を、分子内還元的環化反応により安定に得ることができる。上記合成中間体では、R³の少なくとも一つは、それが結合しているベンゼン環に結合しているケイ素の結合位置に対してパラ位に結合していることが好ましい。これにより、前記の重合体の合成に好適な合成中間体(前記の式(13)や式(14))を効率よく得ることができる。

【0051】

また、上記合成中間体においては、ベンゼン環に結合したケイ素は、三重結合している炭素との結合位置に対してオルト位置が好ましい。これによって、分子

内還元的環化反応の進行を促進できる。

【0052】

本発明に係る、多環縮環型 π 共役有機材料の製造方法は、前記の課題を解決するために、有機ケイ素基を有するアリールアセチレン系化合物に対して、金属還元剤を反応させ、分子内還元的環化反応を進行させて、前記の式(1)にて表される化合物を得ることを特徴としている。

【0053】

上記方法によれば、前述した、優れた特性を有する多環縮環型 π 共役有機材料、およびその合成中間体を、分子内還元的環化反応により、効率よく得ることができる。

【0054】

上記製造方法では、アリールアセチレン系化合物は、フェニルアセチレン系化合物であることが好ましい。上記方法によれば、アリールアセチレン系化合物は、フェニルアセチレン系化合物とすることで、分子内還元的環化反応をより安定に進行させることが可能となる。

【0055】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について説明すれば、以下の通りである。まず、本発明に係る、シロール環を有する、前記の式(1)にて示される環化生成物(多環縮環型 π 共役有機材料)は、例えば前記の式(15)により示される、有機ケイ素を置換基に有するベンゼン環を炭化水素として、三重結合を備えた直鎖式炭化水素(アリールアセチレン系化合物、フェニルアセチレン系化合物)に対して、金属還元剤を反応させることにより、ケイ素と三重結合を有する炭素との間にて分子内還元的環化反応を進行させて得られる。上記直鎖式炭化水素では、三重結合を2以上有するポリイン類(polyynes)であってもよい。

【0056】

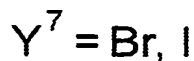
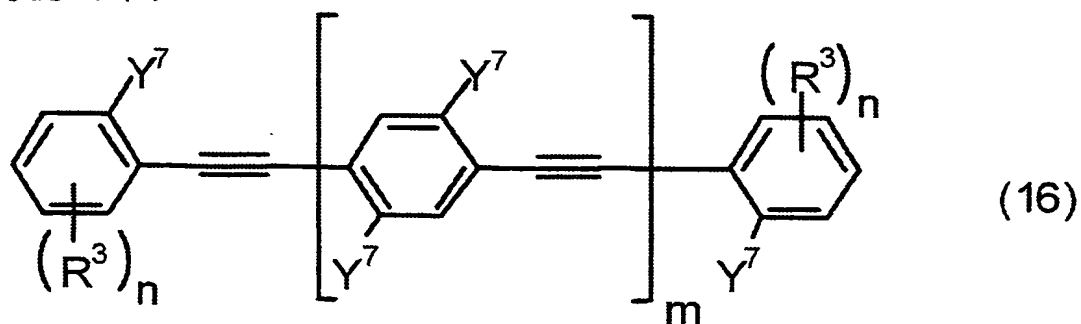
次に、式(15)で示される化合物に関する合成例について説明する。下記の反応式(II)にて示すように、式(16)で示される原料を、有機金属塩基を用いたハロゲン-メタル交換反応によりポリメタル化した後、 $R^1R^2SiY_8Y$

9 の一般式で表される有機ケイ素試薬で捕捉することにより、式 (15) で示される化合物を合成することができる。

【0057】

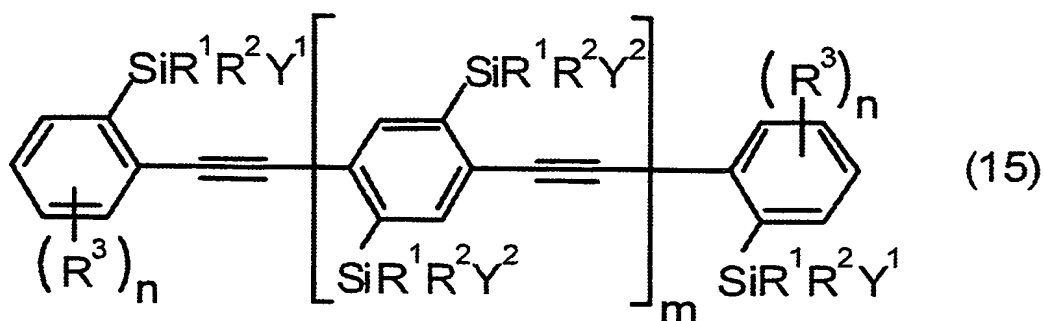
【化24】

反応式 (II)



1) base

2) $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{SiY}^8 \text{Y}^9$



【0058】

この際、用いる有機金属塩基としては、 $n\text{-BuLi}$ 、 $s\text{-BuLi}$ 、 $t\text{-BuLi}$ などの有機リチウム試薬、あるいはアルキルグリニャール試薬、アルキルマグネシウムアミドなどの有機マグネシウム試薬が使用できる。このうち、 $t\text{-BuLi}$ ($t\text{-BuLi}$) を用いて、溶媒としての THF 中でメタル化を行うとき、最も収率がよい。

【0059】

また、有機ケイ素試薬 $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{SiY}^8 \text{Y}^9$ において、 Y^8 、 Y^9 は、それぞ

れ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、または置換スタンニル基である。

【0060】

式(15)において、 Y^1 、 Y^2 としては、水素原子またはアルコキシ基が特に有用である。 Y^1 、 Y^2 の少なくとも一方が水素原子である場合、合成に用いる有機ケイ素試薬 $R^1R^2SiY^8Y^9$ としては、 $R^1R^2SiH_2$ 、 R^1R^2SiHCl などが使用できる。 Y^1 、 Y^2 がアルコキシ基である場合、合成に用いる有機ケイ素試薬 $R^1R^2SiY^8Y^9$ としては、 $R^1R^2Si(OR)_2$ 、または $R^1R^2SiCl(NR_2)$ が使用できる。後者の場合には、 $R^1R^2SiCl(NR_2)$ と一旦反応させた後、単離せずに、そのまま塩化アンモニウムなどの酸触媒存在下、アルコールと反応させアルコホリシスすることにより目的生成物を得ることができる。

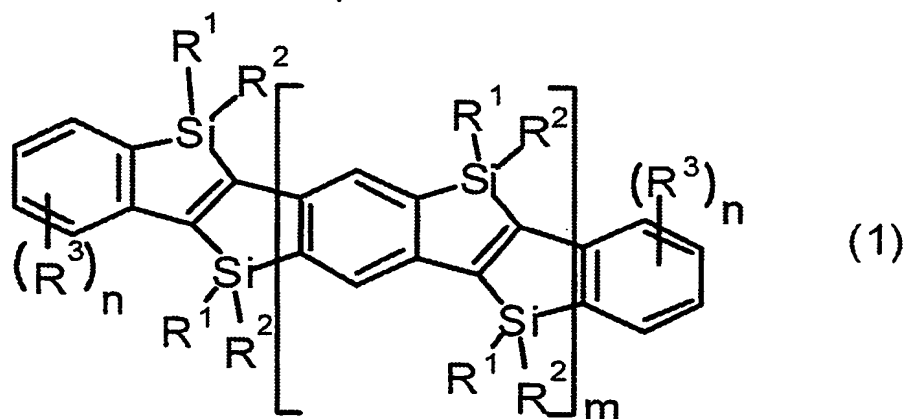
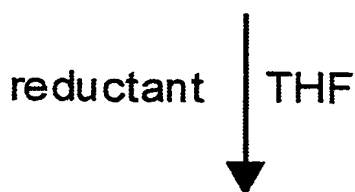
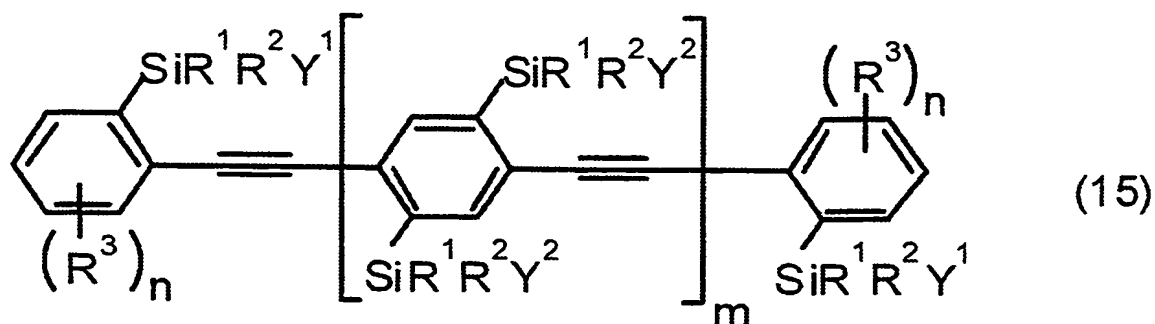
【0061】

続いて、前記の分子内還元的環化反応について、下記の反応式(III)に基づき説明する。式(15)で示される化合物を金属還元剤と反応させることにより、分子内還元的環化反応が進行し、式(1)で示される環化生成物が得られる。

【0062】

【化 25】

反応式 (III)



【0063】

この際、金属還元剤としては、リチウム、リチウムナフタレニド、リチウムビフェニリド、リチウム(4,4'-ジ-tert-ブチルビフェニリド)、リチウム[8-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレニド]、リチウム/液化アンモニア、ナトリウム、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムビフェニリド、ナトリウム(4,4'-ジ-tert-ブチルビフェニリド)、ナトリウム[8-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレニド]、ナトリウム/液化アンモニア、カリウム、カリウムグラファイトなどが挙げられる。

【0064】

溶媒としては、THFの他、ジエチルエーテルやジメチルエーテル、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒が使える。反応温度温度としては、-78度

から+50度、好ましくは、-20度から+30度で行うことができる。

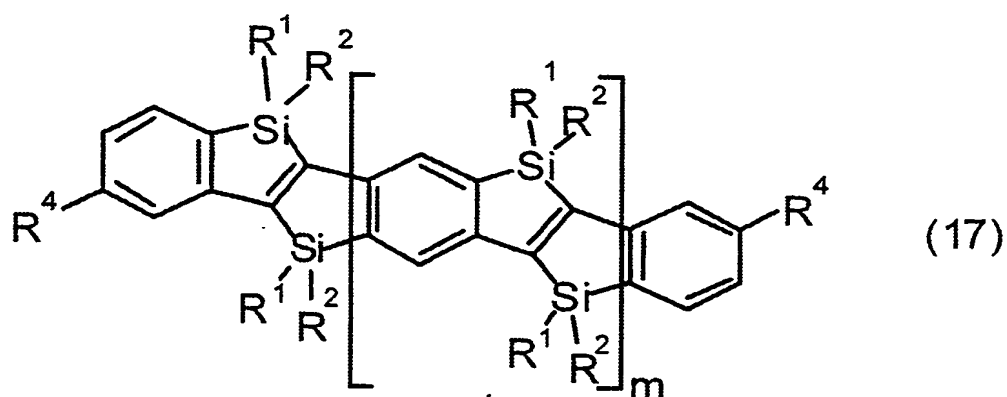
【0065】

次に、式(14)で示される合成中間体の合成について、反応式(IV)に基づき説明する。

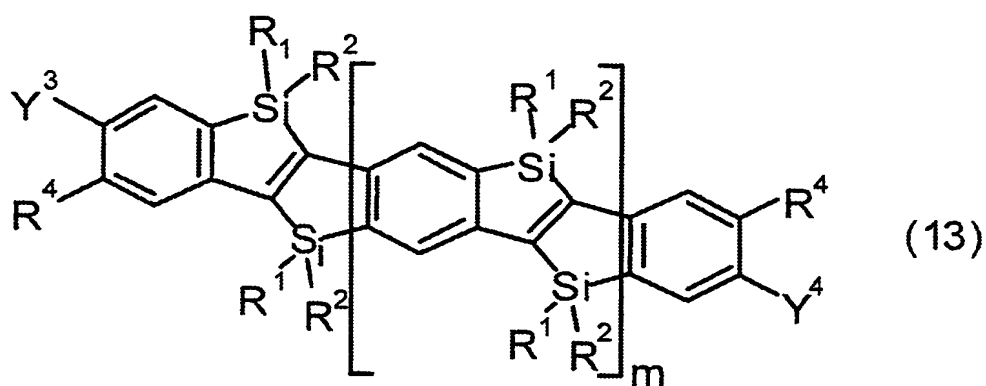
【0066】

【化26】

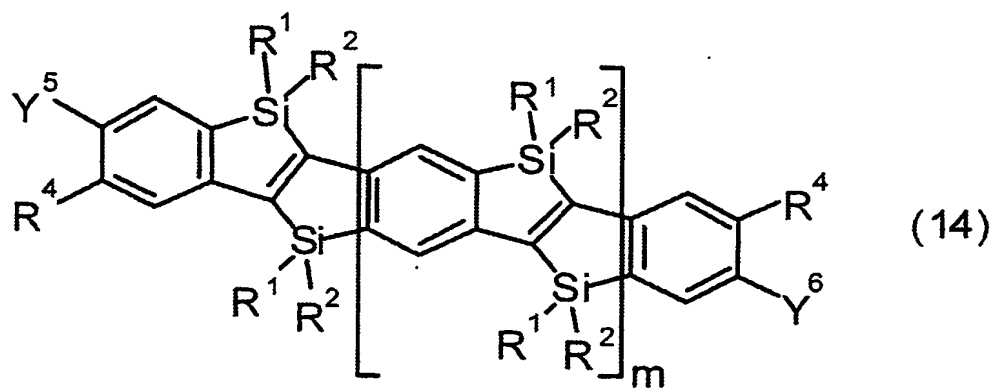
反応式 (IV)



1) base



2) electrophile



【0067】

まず、下記の反応式 (IV) に示すように、式 (1) で示される化合物のうち、

式(17)の構造をもつ化合物を原料に用い、これを有機金属塩基と処理しオルトメタル化を行い、式(13)で示されるジメタル化物に変換した後、求電子性ハロゲン化剤あるいは求電子性メタル化剤と処理することにより、式(14)に示される化合物を合成することができる。

【0068】

この際、有機金属塩基試薬としては、 $n\text{-BuLi}$ 、 $s\text{-BuLi}$ 、 $t\text{-BuLi}$ などの有機リチウム試薬、アルキルマグネシウムアミドなどの有機マグネシウム試薬、あるいは $n\text{-BuLi}/\text{tert-BuOK}$ 混合試薬が使用できる。このうち、 sec-BuLi を用いてTHF中でメタル化を行うとき、最も収率がよい。

【0069】

また、求電子性ハロゲン化剤としては、 $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 I_2 、 Br_2 、 ICl 、 NIS 、 NBS 、 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCl}_2\text{CCCl}_2\text{Br}$ 、または $\text{BrF}_2\text{CCF}_2\text{Br}$ などが、また、求電子性メタル化剤としては Me_3SnCl 、 Bu_3SnCl 、 Ph_3SnCl 、 R_3SiCl 、 $\text{R}_2\text{Si(OR)Cl}$ 、 $\text{RSi(OR)}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Si(OR)}_3\text{Cl}$ 、 R_2SiF_2 、 RSiF_3 、 B(OR)_3 、 $(i\text{PrO})\text{B}(-\text{OCH}_2\text{CMe}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ 、 $\text{ClB(NR}_2)_2$ 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MgI_2 、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、または $\text{ZnCl}_2(\text{tmen})$ などが使用できる(但し、上述のRは、アルキル基を示す)。

【0070】

続いて、式(4)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物(重合体)の合成について説明する。

【0071】

式(13)あるいは式(14)で示される官能基をもつ誘導体を原料に用いたニッケル触媒ホモカップリングによりそれ自身のホモポリマーを合成することができる。また、熊田-玉尾カップリング反応、根岸反応、小杉-右田-Stille反応、鈴木-宮浦反応、園頭-萩原反応、溝呂木-Heck反応などの一連の遷移金属触媒クロスカップリング反応を行うことにより、前述した式(7)-(12)で示されるモノマーとの共重合体を合成することができる。

【0072】

【実施例】

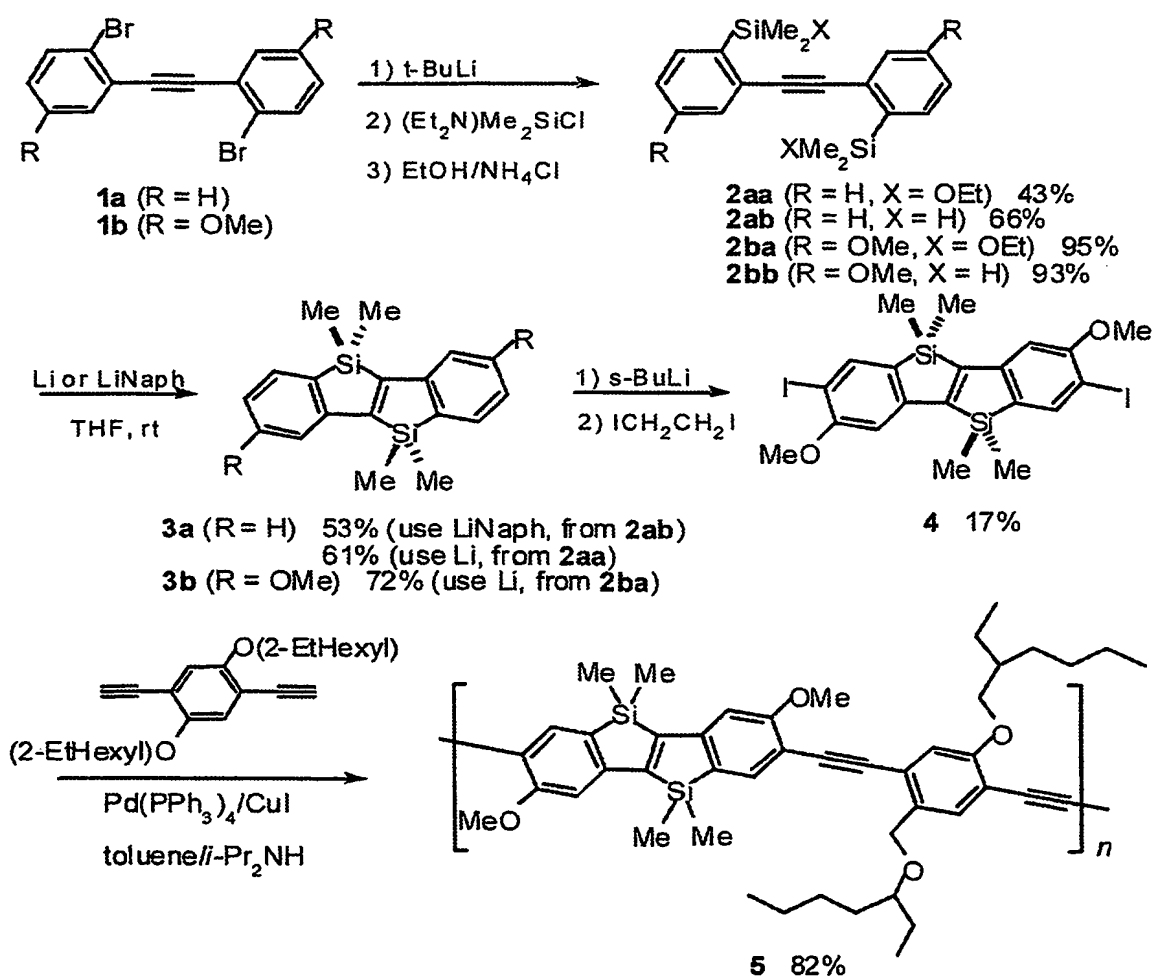
(実施例 1)

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例 1 を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。本実施例 1 の各合成スキームを、反応式 (V) に基づき以下に示す。

【0073】

【化 27】

反応式 (V)



【0074】

最初に、式 (15) にて示される原料化合物の一例としての、ビス[2-(エトキシジメチルシリル)-5-(メトキシ)フェニル]アセチレン(2ba)の合成方法につ

いて上記の反応式 (V) に基づいて説明する。

【0075】

化合物 1b (5.50 g, 13.9 mmol) のジエチルエーテル溶液 (280 mL) に *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.6M, 18.6 mL, 29.8 mmol) を、 -35°C で滴下して加えた。 -0°C から -5°C に温度を保ちながら 4 時間攪拌した後、反応溶液に (N,N-ジエチルアミノ)ジメチルクロロシラン (5.0 g, 30.2 mmol) を -5°C で 5 分間かけて滴下した。

【0076】

滴下終了後、反応混合物をゆっくりと室温まで昇温しながら 12 時間攪拌した。その後、エチルアルコール (3.7 mL, 63.4 mmol) および塩化アンモニウム (0.40 g, 7.5 mmol) を加え、さらに 23 時間室温で攪拌した。反応液を濾過し、不溶物をのぞいた後、濾液を減圧下で濃縮した。

【0077】

得られた混合物をフロリジルカラムクロマトグラフィー (100~200 mesh, 5/1 hexane/AcOEt) により精製することにより、目的物 2ba (5.85 g, 13.2 mmol) を白色固体として収率 95% で得ることができた。得られた目的物 2ba の物性値を ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{29}Si NMR にてそれぞれ測定し、それらの結果を以下に示した。

【0078】

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.48 (s, 12H), 1.20-1.24 (m, 6H), 3.72~3.79 (m, 4H), 3.82 (s, 6H), 6.90 (dd, $J = 2.4$ and 6.0 Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H)。

【0079】

^{13}C NMR (CDCl_3): δ 0.72, 18.67, 55.15, 58.75, 92.73, 113.66, 117.38, 129.26, 131.60, 135.88, 160.21。

【0080】

^{29}Si NMR (CDCl_3): δ 6.46。

【0081】

Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 65.11; H, 7.74. Found: C,

65.37; H, 7.79.

次に、上記反応式 (V) に示す他の合成例としての、ビス[2-(エトキシジメチルシリル)フェニル]アセチレン(2 a a)について説明する。

【0082】

化合物 2 a a は、化合物 2 b a の合成と同様の手法の合成により得られた。その収率は、43%であった。

【0083】

得られた目的物 2 a a の物性値を ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{29}Si NMR にてそれぞれ測定し、それらの結果を以下に示した。

【0084】

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.52 (s, 12H), 1.21-1.25 (m, 6H), 3.75-3.82 (m, 4H), 7.33-7.40 (m, 4H), 7.53-7.58 (m, 2H), 7.65-7.68 (m, 2H)。

【0085】

^{13}C NMR (CDCl_3): δ -.88, 18.62, 58.87, 93.19, 127.37, 127.98, 129.28, 131.90, 134.26, 140.42。

【0086】

^{29}Si NMR (CDCl_3): δ 6.59。

【0087】

次に、上記反応式 (V) に示すさらに他の例としての、ビス[2-(ジメチルシリル)-5-(メトキシ)フェニル]アセチレン(2 b b)について説明する。

【0088】

化合物 1 b (2.87 g, 7.25 mmol) のジエチルエーテル溶液(145 mL) に n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.6 M, 9.7 mL, 15.52 mmol) を、 -35°C で滴下した。反応溶液を -30°C から -25°C に温度を保ちながら 4 時間攪拌した後、ジメチルクロロシラン(2.5 mL, 22.5 mmol) を -78°C で加えた。そして、反応混合物をゆっくりと室温まで昇温しながら 3 時間攪拌した。

【0089】

濾過により不溶物を除去した後、濾液を減圧下で濃縮することにより、目的物 2 b b (2.38 g, 6.71 mmol) を白色固体として収率 93% で得ることができた。

得られた目的物 2 b b の物性値を ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{29}Si NMR にてそれぞれ測定し、それらの結果を以下に示した。

【0 0 9 0】

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.42 (d, $J = 3.9$ Hz, 12H), 3.82 (s, 6H), 4.59 (m, 2H), 6.89 (dd, $J = 2.4$ and 8.1 Hz, 2H), 7.08 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H)。

【0 0 9 1】

^{13}C NMR (CDCl_3): δ -.42, 55.18, 92.45, 113.79, 117.22, 129.90, 130.91, 136.11, 160.18。

【0 0 9 2】

^{29}Si NMR (CDCl_3): δ -7.38。

【0 0 9 3】

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 67.74; H, 7.39. Found: C, 67.47; H, 7.25。

【0 0 9 4】

次に、上記反応式 (V) に示すさらに他の例としての、ビス[2-(ジメチルシリル)フェニル]アセチレン(2 a b)について説明する。化合物 2 a b は、上述した化合物 2 b b の合成と同様の手法により収率 66% で合成した。

【0 0 9 5】

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.46 (d, $J = 3.9$ Hz, 12H), 4.59 (m, 2H), 7.30-7.40 (m, 4H), 7.53-7.58 (m, 4H)。

【0 0 9 6】

^{13}C NMR (CDCl_3): δ -.65, 92.88, 127.50, 128.75, 129.15, 131.62, 134.63, 139.78。

【0 0 9 7】

^{29}Si NMR (CDCl_3): δ -6.58。

【0 0 9 8】

Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Si}_2$: C, 73.40; H, 7.53. Found: C, 73.40; H, 7.53。

続いて、ビス(シリルフェニル)アセチレン誘導体に対する、リチウムを還元剤とする分子内還元的環化反応により本発明の有機材料としての2,7-ジメトキシ-5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン(3b)を得た例について、上記反応式(V)に基づき以下に説明する。

【0099】

まず、化合物2ba (0.92 g, 2.07 mmol) およびリチウム(0.06 g, 8.7 mmol)の混合物にTHF (85 mL)を加え、5時間室温で攪拌した。反応混合物に水を加えた後、ジエチルエーテルを用いて抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過により乾燥剤を除いた後に、濾液を減圧下で濃縮した。その後、上記濃縮物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、その精製物をさらにヘキサンから再結晶を行うことにより、0.53 g (1.50 mmol)の目的物3bを無色結晶として収率72%で得ることができた。

【0100】

^1H NMR (CDCl_3): δ 0.43 (s, 12H), 3.84 (s, 6H), 6.74 (dd, $J = 2.4$ and 7.8 Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H)。

【0101】

^{13}C NMR (CDCl_3): δ -14, 55.25, 110.21, 112.28, 131.19, 132.98, 151.30, 161.46, 164.79。

【0102】

^{29}Si NMR (CDCl_3): δ -78。

【0103】

Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$: C, 68.13; H, 6.86. Found: C, 67.97; H, 6.86.

次に、ビス(シリルフェニル)アセチレン誘導体に対する、リチウムナフタレニドを還元剤とする分子内還元的環化反応により本発明の有機材料としての5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン(3a)を得た例について、上記反応式(V)に基づき以下に説明する。

【0104】

まず、リチウム (132 mg, 19.03 mmol) およびナフタレン (2.44 g, 19.04 mmol) の THF 溶液 (15 mL) を室温で 4 時間攪拌することにより、リチウムナフタレニドを調製した。この溶液に対して、前述の化合物 2 a b (1.40 g, 4.75 mmol) の THF 溶液 (10 mL) を室温に加え、その後、10 時間攪拌を続けた。

【0105】

溶媒を減圧下で留去した後、得られた混合物にクロロホルムを加え、不溶物を濾過により除去した。濾液を減圧下で濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製することにより、0.87 g の粗生成物を得た。さらに、ヘキサンより再結晶することにより 0.73 g (2.51 mmol) の目的生成物 3 a を収率 53 % で無色結晶として得た。

【0106】

また、この化合物 3 a は、前述の化合物 2 a a を用い、上記化合物 3 b の合成で記した手法を用いることによっても合成できる。その場合の収率は 61 % であった。

【0107】

^1H NMR (CDCl₃): δ 0.45 (s, 12H), 7.17-7.39 (m, 6H), 7.54-7.57 (m, 2H)。

【0108】

^{13}C NMR (CDCl₃): δ -42, 124.65, 126.23, 129.94, 132.06, 140.48, 149.42, 163.67。

【0109】

^{29}Si NMR (CDCl₃): δ -75。

【0110】

Anal. Calcd for C₁₈H₂₀Si₂: C, 73.91; H, 6.89. Found: C, 73.72; H, 6.86.

続いて、ビス(シリルフェニル)アセチレン誘導体に対する、リチウムナフタレニドを還元剤とする分子内還元的環化反応により本発明の有機材料としての 2,7-ジヨード-3,8-ジメトキシ-5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン(4)を得た例について、上記反応式 (V) に

基づき以下に説明する。

【0111】

最初に、化合物 3b (0.20 g, 0.57 mmol) の THF 溶液 (7 mL) に sec-ブチルリチウム/シクロヘキサン/ヘキサン溶液 (0.98 M, 2.4 mL, 2.35 mmol) を -78 度で滴下した。 -78 度から -25 度まで徐々に昇温しながら 8 時間攪拌した後、反応溶液に 1,2-ジヨードエタン (0.67 g, 2.4 mmol) の THF (5 mL) 溶液を 5 分間かけて滴下して加え、さらに 30 分攪拌した。

【0112】

反応混合物に飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えた後、クロロホルムを用いて抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

【0113】

濾過により乾燥剤を除去した後、濾液を減圧下で濃縮し、得られた混合物を熱ヘキサンにより洗浄した。不溶物として得られた固体をベンゼンから再結晶することにより、47.2 mg (0.78 mmol) の目的物 4 を淡黄色粉末として収率 17% で得ることができた。

【0114】

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃): δ 0.44 (s, 12H), 3.92 (s, 6H), 6.72 (s, 2H), 7.89 (s, 2H)。

【0115】

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃): δ -.24, 56.18, 84.39, 108.30, 133.70, 142.39, 151.31, 159.59, 164.34。

【0116】

$^{29}\text{Si NMR}$ (CDCl₃): δ -.80。

【0117】

続いて、5,10-ジシラ-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデンを構成単位とする、本発明に係る有機材料としての共重合体である、ポリ{(3,8-ジメトキシ-5,5,10,10-テトラメチル-5,10-ジシラ-5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデン-3,7-ジイル)-co-[2,5-ビス(2-エチルヘキシロキシ)ベンゼン-1,4-ジエチニ

ル]] (5) の合成の例を、上記反応式 (V) を参照して以下に説明する。

【0118】

まず、前述の化合物 4 (50 mg, 0.084 mmol)、1,4-ビス(2-エチルヘキシロキシ)-2,5-ジエチニルベンゼン(32 mg, 0.084 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (9.7 mg, 8.4 mmol)、およびヨウ化銅(3.3 mg, 17.22 mmol)の3/1 トルエン/ジイソプロピルアミン(3.5 mL)溶液の混合溶液を、60度で48時間加熱撹拌した。

【0119】

その後、反応混合物に水を加えクロロホルムにより抽出した。得られた有機層を、さらに5% NH₄OH水溶液および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥した。濾過により乾燥剤を除去した後、濾液を減圧下濃縮し、再び少量のクロロホルムに溶解させ、メタノールより再沈殿させることにより、50 mgの目的物 5 を黄色粉末として収率82%で得ることができた。

【0120】

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.47 (s, 12H), 0.89-0.99 (br m, 12H), 1.34 (br m, 16H), 1.80 (br m, 2H), 3.98 (br m, 10H), 6.82 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 7.67 (s, 2H)。平均分子量をポリスチレン換算GPCにより求めた結果、その平均分子量は(M_n)は、37,500であった。

【0121】

(実施例2)

以下に、下記の反応式 (VI) に基づく、他の合成例を説明する。

【0122】

モベンゼン (6) の合成方法について、上記反応式 (VI) に基づき以下に説明する。

【0124】

最初に、2,5-ジブromo-1,4-ジヨードベンゼン (1.15 g, 2.35 mmol)、二塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (33 mg, 47 mmol)、およびヨウ化銅 (18 mg, 95 mmol) の3/1 トルエン/トリエチルアミン (12 mL) の混合溶液に対して、2-ブromo-1-エチニルベンゼン (90 mg, 4.98 mmol) の3/1 トルエン/トリエチルアミン (9 mL) 溶液を室温に加え、そのまま室温で12時間攪拌した。

【0125】

1 N塩酸水溶液を反応混合物に加えた後、塩化メチレンを用いて抽出した。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過により乾燥剤を除去した後、濾液を減圧下濃縮した。得られた混合物をベンゼンより再結晶することにより、1.17 g (1.97 mmol) の目的物 6 を白色固体として収率 84 % で得ることができた。

【0126】

^1H NMR (CDCl₃): δ 7.20–7.35 (m, 4H), 7.59–7.65 (m, 4H), 7.83 (s, 2H)。

【0127】

^{13}C NMR (CDCl₃): δ 90.81, 95.00, 123.57, 124.47, 125.59, 126.40, 127.02, 130.15, 132.54, 133.66, 136.34。

【0128】

Anal. Calcd for C₂₂H₁₀Br₄: C, 44.49; H, 1.70. Found: C, 44.42; H, 1.54。

【0129】

続いて、上記化合物 6 を用いて、合成中間体としての2,5-ビス{[2-(エトキシジメチルシリル)フェニル]エチニル}-1,4-ビス(エトキシジメチルシリル)ベンゼン (7) の合成例について説明する。

【0130】

まず、化合物 6 (0.50 g, 0.85 mmol) のTHF溶液 (35 mL) に対して、tert-ブ

チルリチウム／ペンタン溶液(1.6 M, 4.3 mL, 6.88 mmol)を-78度で滴下した。そのまま-78度で2時間攪拌した後、反応混合物に(N,N-ジエチルアミノ)ジメチルクロロシラン(1.3 g, 7.84 mmol)を加え、10時間かけて室温まで昇温しながら攪拌した。

【0131】

その後、エチルアルコール(1 mL, 17.13 mmol)および塩化アンモニウム(23 mg, 0.43 mmol)を加え、室温で14時間攪拌した。反応混合物を減圧下濃縮した後、ジエチルエーテルを加え、不溶物を濾過により除去した。濾液を減圧下濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(5/1 hexane/EtOAc)により精製した。得られた粗生成物をさらに分取GPC(クロロホルム)により精製することにより、272 mg (0.40 mmol)の目的化合物7を収率47%で淡黄色固体として得ることができた。

【0132】

^1H NMR (CDCl₃): δ 0.53 (d, J = 1.8 Hz, 24H), 1.22-1.27 (m, 12H), 3.76-3.83 (m, 8H), 7.32-7.41 (m, 4H), 7.56 (m, 2H), 7.68 (m, 2H), 7.85 (s, 2H)。

【0133】

^{13}C NMR (CDCl₃): δ -.03, -.85, 18.67, 58.87, 58.95, 93.42, 94.90, 126.76, 127.50, 127.80, 129.28, 131.96, 134.28, 137.65, 140.63, 141.39。

【0134】

^{29}Si NMR (CDCl₃): δ 6.29, 6.36。

【0135】

次に、上記化合物7を用いて、本発明に係る有機材料としての、5,7,12,14-テトラシラ-ジインデノ[3,2-b:3,2-h](1,5-ジヒドロ-s-インダセン)(8)の合成例を説明する。

【0136】

最初に、リチウム(44 mg, 6.38 mmol)およびナフタレン(0.80 g, 6.24 mmol)のTHF溶液(31 mL)を室温で4時間攪拌することによりリチウムナフタレニ

ドを調整した。この溶液に対し、化合物 7 (0.27 g, 0.39 mmol) の THF 溶液 (14 mL) を室温に加え、16 時間撹拌した。

【0137】

反応混合物を減圧下濃縮した後、ベンゼンを加え撹拌し、不溶物を濾過により除去した。濾液を減圧下濃縮し、その濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (5/1 hexane/EtOAc) により精製した。得られた粗生成物をさらに逆相 HPLC (1/1 THF/CH₃CN) により精製することにより、37 mg (0.07 mmol) の目的生成物 8 を収率 19% で黄色固体として得ることができた。

【0138】

¹H NMR (CDCl₃): δ 0.49 (d, J = 3.3 Hz, 24H), 7.18–7.39 (m, 4H), 7.47 (s, 2H), 7.57 (m, 2H)。

【0139】

¹³C NMR (CDCl₃): δ -35, -30, 124.52, 126.12, 128.39, 129.97, 132.04, 140.48, 142.99, 148.04, 149.62, 163.00, 163.80。

【0140】

²⁹Si NMR (CDCl₃): δ -90, -60。Anal. Calcd for C₃₀H₃₄Si₄: C, 71.08; H, 6.76。Found: C, 71.31; H, 6.78。

【0141】

続いて、化合物 3a および化合物 8 の光特性をそれぞれ調べた。まず、THF 中における UV-visible 吸収スペクトルにおいて、化合物 3a および化合物 8 の吸収極大波長は、それぞれ 360 nm および 424 nm であった。一方、蛍光スペクトルにおいては、両者ともに著しく強い蛍光を示した。それぞれの発光色は青色および緑青色であり、それらの蛍光極大波長は 426 nm および 473 nm であり、発光有機材料として用いることが可能なことがわかった。化合物 3a の吸収および蛍光極大波長は、類似する骨格を有する 5,10-ジヒドロインデノ[2,1-a]インデンよりも、37 nm および 64 nm もそれぞれ長波長の値であった。

【0142】

【発明の効果】

本発明の多環縮環型 π 共役有機材料、その合成中間体、および多環縮環型 π 共

役有機材料の製造方法は、以上のように、有機ケイ素を置換基に有するベンゼン環を炭化水素として、三重結合を備えた直鎖式炭化水素（アリールアセチレン系化合物、フェニルアセチレン系化合物）に対して、金属還元剤を反応させることにより、ケイ素と三重結合を有する炭素との間にて分子内還元的環化反応を進行させて得られるものである。

【0143】

それゆえ、上記構成は、発光材料や電荷輸送材料として使用可能な新規な化合物であるという効果を奏する。

【0144】

また、上記方法は、従来のような特殊な高温熱分解反応を省いて、①大量合成に向き、②高分子合成に必要な官能基をもつ誘導体の合成が可能となり、および③多環縮環型の化合物の合成にも応用できて、上述した有用な多環縮環型 π 共役有機材料の製造を安定に、確実化できるという効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機電界発光（EL）素子等の発光材料や、電荷輸送材料に適用可能な多環縮環型 π 共役有機材料、その合成中間体、および多環縮環型 π 共役有機材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 有機ケイ素を置換基に有するベンゼン環を炭化水素として、三重結合を備えた直鎖式炭化水素（アリールアセチレン系化合物、フェニルアセチレン系化合物）に対して、金属還元剤を反応させることにより、ケイ素と三重結合を有する炭素との間にて分子内還元的環化反応を進行させて得られる多環縮環型 π 共役有機材料、およびその製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-244315

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団